

PRODUCTION OF CARBON-BASED CONDUCTIVE PASTE

Patent Number: JP9031402
Publication date: 1997-02-04
Inventor(s): OOZEKI KATSUTOMO; OKAHARA MASAHIRO
Applicant(s):: HITACHI POWDERED METALS CO LTD
Requested Patent: ☐ JP9031402

Application Number: JP19950202891 19950717

Priority Number(s):

IPC Classification: C09D161/06 ; C09C1/48 ; C09C3/08 ; C09C3/10 ; C09D5/24

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a carbon-based conductive paste capable of forming carbon coating good in conductivity and adhesiveness.

SOLUTION: This production of a carbon-based conductive paste is to mix, knead and disperse carbon black acarbonaceous powder comprising natural flaky graphite having 10-20 μ m average particle size together with polyvinyl butyral and a titanate-based coupling agent with a resol type phenolic resin dissolved in an organic solvent. The carbon black having 115-170cc absorption amount of dibutyl phthalate per 100g of carbon black can be preferably used.

.....
Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-31402

(43) 公開日 平成9年(1997)2月4日

| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
|------------------------------|------|--------|----------------|--------|
| C 0 9 D 161/06 | PHF | | C 0 9 D 161/06 | PHF |
| C 0 9 C 1/48 | PBE | | C 0 9 C 1/48 | PBE |
| 3/08 | PBU | | 3/08 | PBU |
| 3/10 | PBX | | 3/10 | PBX |
| C 0 9 D 5/24 | PQW | | C 0 9 D 5/24 | PQW |
| 審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁) | | | | |

(21) 出願番号 特願平7-202891

(22) 出願日 平成7年(1995)7月17日

(71) 出願人 000233572

日立粉末冶金株式会社
千葉県松戸市稔台520番地

(72) 発明者 大関 克知

千葉県成田市開護台1-6-3

(72) 発明者 岡原 正宏

千葉県香取郡多古町水戸1519

(74) 代理人 弁理士 前島 肇

(54) 【発明の名称】 カーボン系導電ペーストの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 導電性および密着性の良好なカーボン被膜を形成し得るカーボン系導電ペーストの製造方法を提供する。

【解決手段】 有機溶剤に溶解したレゾール型フェノール樹脂中に、カーボンブラックおよび平均粒子径が10～20 μ mの天然リン片状黒鉛からなる炭素質粉末を、ポリビニルブチラールおよびチタネート系カップリング剤と共に混練、分散させる導電ペーストの製造方法において、ジブチルフタレート吸油量が100gあたり115～170ccであるカーボンブラックを使用することを特徴とするカーボン系導電ペーストの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶剤に溶解したレゾール型フェノール樹脂中に、カーボンブラックと平均粒子径10～20 μm の天然リン片状黒鉛とからなる炭素質粉末を、ポリビニルブチラルールおよびチタネート系カップリング剤と共に混練して分散させるカーボン系導電ペーストの製造方法において、前記カーボンブラックとして、ジブチルフタレート（DBP）吸油量が100gあたり115～170ccであるカーボンブラックを使用することを特徴とするカーボン系導電ペーストの製造方法。

【請求項2】 (a) 前記レゾール型フェノール樹脂の重量平均分子量は1100～1530であり、(b) 前記炭素質粉末の天然リン片状黒鉛とカーボンブラックの配合量は重量比で50:50～70:30であり、

(c) 前記炭素質粉末と前記レゾール型フェノール樹脂の有効固形分の配合量は重量比で50:50～60:40であり、(d) 前記ポリビニルブチラルールを前記炭素質粉末100重量部に対して2～6重量部添加し、

(e) 前記チタネート系カップリング剤を前記カーボンブラック100重量部に対して8～12重量部添加することを特徴とする請求項1に記載のカーボン系導電ペーストの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、プリント回路基板にカーボン被膜からなる導電回路を形成するための熱硬化型カーボン系導電ペーストの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 導電ペーストをプリント配線基板や電子機器の筐体形成部材内面に塗布して、熱あるいは電子線により硬化させて被膜とし、導電回路、電磁波シールド、静電シールドなどの機能を有する導電被膜を形成する技術が知られている。このような導電ペーストには、導電粒子として銀や銅などの金属系粉末を用いたものおよび黒鉛やカーボンブラックなどの炭素質粉末を用いたものがあり、金属系粉末を用いた導電ペーストによる導電被膜は、一般的に電気伝導性に優れ、シート抵抗値は0.1～1 Ω/\square 程度であるが、銀粉末の場合には使用環境によりマイグレーションが発生するおそれがあり、銅粉末の場合には酸化による抵抗値の上昇変化が懸念される。

【0003】 一方、炭素質粉末を導電粒子としたカーボン系導電ペーストは、黒鉛やカーボンブラックなどの炭素質粉末をそれぞれ単体で使用し、あるいはそれらを併用して、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂などの硬化型樹脂からなるバインダーおよび分散剤と共に、セロソルブやカルピトール系の有機溶剤中に混練、分散させたものである。分散剤としては、エチルセルロース、ニトロセルロース、ヒドロキシセルロース、ポリ

ビニルブチラルール、ポリビニルアセテートなどの熱可塑性の天然あるいは合成高分子材料が用いられるほか、シラン系、チタネート系、アルミン系のカップリング剤や、ノニオン系界面活性剤を添加して分散性を改善する手法が知られている。このカーボン系導電ペーストを、紙フェノールやガラスエポキシなどのプリント配線基板にスクリーン印刷法で印刷し、硬化処理を施したカーボン被膜は、プリント回路基板のキー接点やスライドスイッチなどに使用されている。これらの用途は、含有する黒鉛の摺動特性を利用したものである。

【0004】 プリント配線基板上にスクリーン印刷法によって形成したカーボン被膜の厚さ（膜厚）は平均約20 μm であり、被膜の電気伝導度を表すシート抵抗値は20～50 Ω/\square 、すなわち比抵抗値が0.04～0.1 $\Omega\cdot\text{cm}$ 程度であり、前述の金属系粉末による被膜に比べて電気伝導度は劣るが、カーボン系導電粒子の特性から、導電粒子を銀にした場合に発生するマイグレーションや、銅にした場合に発生する酸化による抵抗値の上昇変化などの懸念が無く、安定した導電特性を示す。このため、カーボン系導電ペーストによる導電被膜の抵抗値を低くする方法は以前から検討されており、例えば特開昭60-30102号公報には導電粒子として膨張黒鉛を使用する方法が開示されている。また、特開昭54-36343号公報には高導電性のカーボンブラックを用いる方法が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、膨張黒鉛は嵩密度が0.03～0.2 g/cm^3 と極めて低く、材料配合や運搬など粉体の取扱いが困難である。また、塗料（ペースト）化してスクリーン印刷に適したペースト粘度にするためには極めて多くの溶媒が必要である。ここで溶媒としてはセロソルブまたはカルピトール系の有機溶剤が主として用いられている。このように溶媒を多量に用いたペーストでプリント配線基板にスクリーン印刷を行なった場合、塗膜は表面が粗く、熱硬化させたカーボン被膜は粉落ちを生じる。粉落ちとは被膜表面から粒子の一部が剥がれ落ちることであり、絶縁部の間で不要な導通を生ずるおそれがある。さらに、スクリーン印刷後の印刷パターンでは、所望のパターンの端部で滲みが発生し、回路形成のための実用的なカーボン被膜を形成することが困難である。加えて、膨張黒鉛の製造過程において強酸を用いるために、残留した酸がプリント配線基板上の銅箔を侵すおそれがあり、これを防止するために、膨張黒鉛単体を塗料化する前に高温で熱処理を施す必要がある。

【0006】 一方、比表面積が大きいカーボンブラックは、高導電性を示すことが知られているが、そのようなカーボンブラックは、一般的にバインダーである硬化型樹脂との結着力が低く、硬化させると被膜にクラックを生ずる。その結果、導電被膜の電気抵抗値は高くなる。

さらに、スクリーン印刷に適したペースト粘度に調整するためには過剰の溶媒を必要とするため、ペースト中の実際の有効固形分含量が低く、得られる被膜の膜厚が小さくなって配線部の電気抵抗値が高くなる。この対策として、バインダーとしての熱硬化型樹脂に対する導電粒子の割合を増加することが考えられるが、その結果として、抵抗値の低下は若干認められるが、相対的にバインダーの量が不足するために、プリント配線基板に対する被膜の密着力の低下や、実装工程を考慮したハンダ処理時の熱膨張変化による被膜のクラックの発生などの問題が生じる。

【0007】この発明は、上述のように炭素質粉末の安定性を生かして、電気伝導性を向上させたカーボン被膜を得ることができるカーボン系導電ペーストの製造方法を提供することを目的としている。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記のような問題点に鑑み、本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、この発明を完成したものである。すなわち、この発明は、有機溶剤に溶解したレゾール型フェノール樹脂中に、カーボンブラックと平均粒子径が $10 \sim 20 \mu\text{m}$ の天然リン片状黒鉛とからなる炭素質粉末を、ポリビニルブチラールおよびチタネート系カップリング剤と共に混練、分散させるカーボン系導電ペーストの製造方法において、ジブチルフタレート（以下「DBP」という）吸油量が 100 g あたり $115 \sim 170 \text{ cc}$ であるカーボンブラックを使用することを特徴とするカーボン系導電ペーストの製造方法を提供することにある。さらに、上記製造方法において、（a）前記レゾール型フェノール樹脂の重量平均分子量は $1100 \sim 1530$ であり、（b）前記炭素質粉末の天然リン片状黒鉛とカーボンブラックの配合量は重量比で $50 : 50 \sim 70 : 30$ であり、（c）前記炭素質粉末と前記レゾール型フェノール樹脂の有効固形分の配合量は重量比で $50 : 50 \sim 60 : 40$ であり、

（d）前記ポリビニルブチラールを前記炭素質粉末 100 重量部に対して $2 \sim 6$ 重量部添加し、さらに（e）前記チタネート系カップリング剤を前記カーボンブラック 100 重量部に対して $8 \sim 12$ 重量部添加することを特徴とするカーボン系導電ペーストの製造方法を提供するものである。

【0009】この発明は、カーボンブラックの比表面積および構造状態（ストラクチャー）を示唆する物性であるDBP吸油量が、 100 g あたり $115 \sim 170 \text{ cc}$ のカーボンブラックと、電気伝導性が良好な天然リン片状黒鉛とを、所定の配合割合で、特定分子量のレゾール型フェノール樹脂中に、分散剤のポリビニルブチラール、チタネート系カップリング剤および有機溶剤と共に混練して分散させることによりペースト化するカーボン系導電ペーストの製造方法である。この発明の製造方法により調製したペーストにより形成したカーボン被膜の

電気伝導性は良好であり、シート抵抗値で表すと従来のカーボン系導電ペーストから得られる被膜に比べて $1/4 \sim 1/3$ 程度であり、 $10 \Omega/\square$ 以下の値を示す。

【0010】この発明に用いるカーボンブラックのDBP吸油量は 100 g あたり $115 \sim 170 \text{ cc}$ であり、好ましくは、 $129 \sim 155 \text{ cc}$ である。DBP吸油量が 100 g あたり 170 cc を越えるカーボンブラックを用いると、前述のようにペースト中に 50 重量%以上の有機溶剤を必要とする。このようなペーストにより形成した塗膜は、印刷後の熱硬化過程において有機溶剤の急激な蒸発が起こると共に、カーボンブラックの比表面積が極めて大きいために熱硬化型バインダーによる十分な被覆が行われないうことにより結着力が低下し、被膜にクラックを生ずる。その結果、被膜の電気抵抗値が上昇し、さらに被膜とプリント配線基板との密着性が低下する。一方、DBP吸油量が 100 g あたり 115 cc 未満のカーボンブラックでは、ストラクチャーの発達が未熟であるために、被膜中の電気導通のための接触点の数が不十分となり接触抵抗が高くなり、電気伝導性の良好なものを得ることができない。

【0011】さらに、スクリーンマスクの目詰まりを防ぐという観点から、他方の導電粒子である黒鉛の最大粒子径は $100 \mu\text{m}$ 以下にすることが一般的である。この発明において用いる黒鉛の平均粒子径は $10 \sim 20 \mu\text{m}$ 、好ましくは $12 \sim 18 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $14 \sim 16 \mu\text{m}$ である。粒子径が $10 \mu\text{m}$ 未満では粒子が細か過ぎて接触抵抗が高くなり、電気抵抗値が上昇する。逆に、粒子径が $20 \mu\text{m}$ より大きい場合は粒子が粗過ぎ、形成した被膜の表面が粗くなる。表面の粗度が大きい被膜では粉落ちが起こり易く、絶縁部間で不要な導通を生ずるおそれがあり、問題となる。

【0012】レゾール型フェノール樹脂の重量平均分子量も、得られる被膜の電気伝導度を左右する因子である。この発明の方法に用いるレゾール型フェノール樹脂の重量平均分子量は $1100 \sim 1530$ であり、分子量が大きいほど好ましい。重量平均分子量が 1100 未満では、フェノール樹脂と導電粒子との濡れ性が高いために樹脂が導電粒子を被覆し、被膜化したときに導電粒子間に絶縁性の樹脂が介在する形態となり、被膜の電気抵抗値が高くなる。さらに塗膜熱硬化時の収縮応力が大きいために、形成された被膜の基板に対する密着性が低下し、かつ、プリント回路基板への実装工程を考慮したハンダ処理等の高温雰囲気へ接した場合、被膜の抵抗値変化が大きくなる。重量平均分子量が 1530 を越える樹脂は、現状においては一般的に入手不可能であるため、これを上限とした。

【0013】炭素質粉末の、天然リン片状黒鉛と特定のDBP吸油量を示すカーボンブラックの配合量は、重量比で $50 : 50 \sim 70 : 30$ 、好ましくは $55 : 45 \sim 65 : 35$ 、特に好ましくは $58 : 42 \sim 62 : 38$ で

ある。カーボンブラックの粒子径は天然リン片状黒鉛の1/1000~1/100程度であり、カーボン被膜中ではカーボンブラックが天然リン片状黒鉛の隙間を埋めるように充填され、電気伝導性を向上させる作用をする。ここで炭素質粉末中のカーボンブラックの比率が50重量%を越えると、微細な導電粒子が多い状態となり、接触抵抗が増加して、形成した被膜の電気伝導度が低下する。また、30重量%未満の場合も、黒鉛粒子の隙間をカーボンブラックで十分に埋めることができないために、導電粒子相互の接触状態が不十分となり電気伝導度が低下する。

【0014】レゾール型フェノール樹脂は、ペースト化の有機溶剤と同種のセロソルブやカルピトール系有機溶剤中に前述の特定な重量平均分子量のレゾール型フェノール樹脂を溶解した液状で取り扱う。このため、正確な量のフェノール樹脂を配合するためには、液中の実際のフェノール樹脂の固形分、すなわち「有効固形分」で表すことが必要になる。この発明においては、炭素質粉末とレゾール型フェノール樹脂の有効固形分との配合量を重量比で50:50~60:40、好ましくは55:45~60:40、特に好ましくは57:43~60:40とする。フェノール樹脂の有効固形分の配合量が、炭素質粉末に対して50重量%を越えると、導電粒子の炭素質粉末を被覆する樹脂量が多くなる。フェノール樹脂は絶縁体であるから、被膜化すると導電粒子間の電気伝導性が低下し、電気抵抗値が高くなる。一方、フェノール樹脂の配合量が40重量%未満の場合には、導電粒子相互の結着力が低下して、導電粒子の接触状態が不十分となり、良好な電気伝導性のものが得られない。さらに、プリント配線基板に対するカーボン被膜の密着性が悪くなる。

【0015】上述の導電粒子、フェノール樹脂などの仕様およびそれらの配合量が同一であっても、ペースト中の導電粒子の分散状態によって、被膜の電気伝導度は変化する。すなわち、導電粒子が凝集した状態のペーストと、分散した状態のペーストとを、それぞれ被膜化した場合について比較すると、導電粒子が凝集したペーストによる被膜の方が抵抗値は高く、また実装工程を考慮した熱履歴による抵抗値の変化が大きくなる。従って、塗料（ペースト）中の導電粒子の分散状態が良いほど被膜の抵抗値が低く、好適である。

【0016】本発明においては、カーボン系導電ペーストの分散剤であるポリビニルブチラールの配合量を、炭素質粉末100重量部に対して2~6重量部とすることを特徴とする。分散剤の量が2重量部未満では良好な分

散状態が得られず、一方、6重量部を越えても、分散状態がそれ以上良好になるわけではなく、また、絶縁体成分が増加することによる抵抗値の上昇を招くので本発明の目的を達し得ない。

【0017】また、本発明におけるチタネート系カップリング剤は、前記特定のDBP吸油量のカーボンブラック100重量部に対して8~12重量部添加することを特徴とする。8重量部未満では良好な分散性が達成されず、また、12重量部を越えると分散性に変化が認められなくなると共に、被膜の基板に対する密着性が極端に低下する。チタネート系カップリング剤は熱変性によりチタンと炭素の化合物を生成して固化するが、カップリング剤の沸点はいずれも200℃を越えており、カーボン被膜化のための150℃程度の温度では限られた量しか熱変性されない。そのため、カップリング剤の添加量を多くすると、被膜中にカップリング剤が液状態で残存して、プリント配線基板に対するカーボン被膜の密着性が低下する。

【0018】

【発明の実施の形態】有機溶剤に溶解したレゾール型フェノール樹脂中に、ジブチルフタレート吸油量が115~170ccのカーボンブラックと平均粒子径が10~20μmの天然リン片状黒鉛とからなる炭素質粉末を、分散剤のポリビニルブチラールおよびおよびチタネート系カップリング剤と共に混練、分散させることにより、安定性と電気伝導性に優れたカーボン被膜を形成し得るカーボン系導電ペーストを製造する。

【0019】

【実施例】次に実施例を示し、本発明をさらに詳しく説明する。

＜実施例1＞（実施試料1~4、比較試料1~3）

カーボンブラックのDBP吸油量の依存性

（ペーストの調整）平均粒子径が16μm（粒子径範囲2~85μm）の天然リン片状黒鉛（商品名：BF-16A、中越黒鉛（株）製）とカーボンブラックおよびレゾール型フェノール樹脂に、分散剤としてポリビニルブチラール（商品名：エスレックBH-S、積水化学（株）製）とチタネート系カップリング剤（商品名：ブレンアクトKR9SA、味の素（株）製）を以下の配合割合で秤量し、有機溶剤のブチルセロソルブを適宜加えてライカイ機で混合した後、3本ロールミルで混練した。最後に、ブチルセロソルブを添加してペーストの粘度を調整し、カーボン系導電ペーストを作製した。なお上記のレゾール型フェノール樹脂の重量平均分子量は1460である。

| 配 合 成 分 | 重量部 |
|----------------------|-----|
| 黒 鉛 | 60 |
| カーボンブラック | 40 |
| レゾール型フェノール樹脂（固形分として） | 67 |
| ポリビニルブチラール樹脂 | 4 |

チタネート系カップリング剤
ブチルセロソルブ

(カーボン被膜の作製) 上記のカーボン系導電ペーストを、ステンレス鋼ワイヤからなり、乳剤厚さが $20\mu\text{m}$ の 200 メッシュスクリーンマスクを用いて、紙フェノール製のプリント配線基板上に幅 1mm 、長さ 10mm の配線パターンをスクリーン印刷し、 150°C で 15 分間の熱硬化処理を施してカーボン被膜を形成した。

$$\text{シート抵抗値} [\Omega/\square] = R \times \frac{w \times t}{1 \times 20} \dots\dots [I]$$

ここで、 R は配線部の抵抗値 (Ω)、 w は塗膜幅 (mm)、 t は塗膜厚さ (μm)、および 1 は塗膜の長さ (mm) を示す。また、被膜の基板に対する密着性の評価は、銅箔上にカーボン被膜を形成した後、 260°C のハンダ (組成 $\text{Sn}-40\text{Pb}$) 槽中に 10 秒間基板を浸漬し、放冷した後、セロテープを貼りつけてカーボン被膜

4
適 宜

(試料の評価) 上記のようにして得た被膜の電気抵抗値をデジタルマルチメーターで測定し、被膜厚さを面粗さ計で測定し、次式 [I] を用いて、膜厚 $20\mu\text{m}$ のときのシート抵抗値 (Ω/\square) を求めた。

【数 1】

の剥れの有無を確認した。試験に用いたカーボンブラック 7 点の仕様と各種ペーストから得られたカーボン被膜の特性を第 1 表に示す。なお、実施例は 4 点であり、比較例としては 3 点を挙げた。

【0020】

【表 1】

第 1 表 カーボンブラックの吸油量と性能

| 項 目 | 実 施 試 料 | | | | 比 較 試 料 | | |
|-------------------------------------|---------|-----|-----|-----|---------|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 |
| DBP 吸油量 [cc/100g] | 115 | 129 | 155 | 170 | 80 | 210 | 360 |
| 粒 子 径 [nm] | 20 | 22 | 25 | 24 | 20 | 20 | 30 |
| シ ー ト 抵 抗 値 [Ω/\square] | 10 | 7 | 8 | 9 | 30 | 35 | 60 |
| 密 着 性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 不良 |

注：使用カーボンブラック (商品名)

実施試料 1：コンダクテックス SC

“ 2：トーカブラック #4550

“ 3：トーカブラック #5550

“ 4：コンダクテックス 975

比較試料 1：三菱カーボン #4000B

“ 2：三菱カーボン #3750

“ 3：ケッチェンブラック EC

【0021】 DBP 吸油量が本願発明の範囲内にある実施試料 1～4 では、シート抵抗値が $10\Omega/\square$ 以下の良好な電気伝導性を有し、基板に対する密着性も良好である。中でも DBP 吸油量が $129\sim 155\text{cc}/100\text{g}$ のもの (試料 2 および 3) は特に電気伝導性に優れている。これに対し、DBP 吸油量が低い比較試料 1 は、シート抵抗値が $30\Omega/\square$ であり、従来のカーボン系導電ペーストによるカーボン被膜と同程度の電気伝導性である。これはストラクチャーの発達が未熟なために、導電粒子間の接触が十分でないためであると思われる。一方、DBP 吸油量が本発明の範囲を超える比較試料 2 および 3 の内、DBP 吸油量が $210\text{cc}/100\text{g}$ の比較試料 2 は、密着性は良好であるが、バインダーによる結

着力の低下から粒子間の接触抵抗が高くなり、良好な電気伝導性のものは得られない。さらに DBP 吸油量が高く $360\text{cc}/100\text{g}$ の比較試料 3 では密着性も低下して不良であった。また、ペースト化の際に溶媒のブチルセロソルブの配合量は、ペースト中の $50\sim 60$ 重量% になり、印刷後、配線パターンの縁部に滲みが見られた。

【0022】 <実施例 2> (実施試料 5～7、比較試料 4、5)

レゾール型フェノール樹脂の重量平均分子量の依存性について検討する。なお、カーボンブラックには DBP 吸油量が $129\text{cc}/100\text{g}$ のものを使用した。またペースト化のための各材料の配合量は実施例 1 に準じた。試

験に用いたレゾール型フェノール樹脂 5 点の仕様と各種ペーストから得られたカーボン被膜の特性を第 2 表に示す。なお、ここで実施試料は 3 点であり、比較試料は 2

点である。
【0023】
【表 2】

第 2 表 フェノール樹脂の分子量と性能

| 項 目 | 実 施 試 料 | | | 比 較 試 料 | |
|-----------------|---------|------|------|---------|-----|
| | 5 | 6 | 7 | 4 | 5 |
| 重量平均分子量 | 1100 | 1320 | 1460 | 670 | 955 |
| シート抵抗値 [Ω/□] | 9 | 8 | 7 | 20 | 15 |
| 密 着 性 | 良好 | 良好 | 良好 | 不良 | 不良 |

【0024】レゾール型フェノール樹脂の重量平均分子量が本願発明の範囲にある実施試料 5～7 は、シート抵抗値が 10 Ω/□以下の良好な電気伝導性を有し、基材に対する密着性も良好である。中でも重量平均分子量が最も高い 1460 のもの（試料 7）は、特に電気伝導性に優れている。これに対し、レゾール型フェノール樹脂の重量平均分子量が低い比較試料 4 および 5 は、導電粒子である炭素質粉末に対する樹脂の濡れ性が高く、炭素質粉末の表面を樹脂が被覆してしまうので、良好な電気伝導性のものが得られない。また、熱硬化時の収縮応力が大きいためにプリント配線基板に対する被膜の密着性が不良である。

【0025】＜実施例 3＞（実施試料 8～10、比較試

料 6、7）

炭素質粉末の黒鉛とカーボンブラックの重量配合比率の依存性について検討する。なお、黒鉛として平均粒子径が 16 μm（粒子径範囲 2～85 μm）の天然リン片状黒鉛（商品名：BF-16A、中越黒鉛（株）製）を、カーボンブラックとして DBP 吸油量が 12.9cc/100g のものを用いて、炭素質粉末の合計量を 100 重量部とし、その他の材料の配合については実施例 1 と同様にした。試験に用いた炭素質粉末の配合の種類は 5 点であり、その内実施試料は 3 点、比較試料は 2 点である。これらの特性を第 3 表に示す。

【0026】

【表 3】

第 3 表 黒鉛とカーボンブラックの配合比と性能

| 項 目 | 実 施 試 料 | | | 比 較 試 料 | |
|-------------------|---------|-------|-------|---------|-------|
| | 8 | 9 | 10 | 6 | 7 |
| 黒鉛／カーボンブラック [重量比] | 50/50 | 60/40 | 70/30 | 40/60 | 80/20 |
| シート抵抗値 [Ω/□] | 8 | 7 | 9 | 24 | 15 |
| 密 着 性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |

【0027】炭素質粉末の黒鉛とカーボンブラックの重量配合比率が本願発明の範囲内にある実施試料 8～10 は、シート抵抗値が 10 Ω/□以下の良好な電気伝導性を有し、プリント配線基板に対する密着性も良好である。中でも黒鉛とカーボンブラックの重量配合比が 60：40 のもの（試料 9）は特に電気伝導性に優れている。これに対し、炭素質粉末中のカーボンブラックの配合量が多い比較試料 6 の被膜の電気伝導性は低い。逆に炭素質粉末中の黒鉛の配合量が多い比較試料 7 も電気伝導性は低い。

【0028】＜実施例 4＞（実施試料 11～13、比較試料 8、9）

炭素質粉末（黒鉛とカーボンブラック）に対するレゾール型フェノール樹脂の有効固形分の重量配合比率の依存性について検討する。なお、黒鉛としては平均粒子径が 16 μm（粒子径範囲 2～85 μm）の天然リン片状黒鉛（商品名：BF-16A、中越黒鉛（株）製）を使用し、カーボンブラックとしては DBP 吸油量が 12.9cc/100g のものを用い、またレゾール型フェノール樹脂としては重量平均分子量が 1460 のものを使用した。上記炭素質粉末の合計量を 100 重量部とし、かつフェノール樹脂の配合量を変え、その他の材料の配合については実施例 1 と同様にした。試験に用いた配合の種類は 5 点で、実施試料は 3 点、比較試料は 2 点である。

それらの特性を第4表に示す。

【表4】

【0029】

第4表 炭素質粉末とレゾール型フェノール樹脂の重量比と性能

| 項 目 | 実 施 試 料 | | | 比 較 試 料 | |
|---------------------------|---------|-------|-------|---------|-------|
| | 11 | 12 | 13 | 8 | 9 |
| 炭素質粉末／フェノール樹脂 [固形分重量比] | 50/50 | 55/45 | 60/40 | 40/60 | 70/30 |
| シート抵抗値 [Ω/□] | 9 | 8 | 7 | 60 | 15 |
| 密 着 性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 不良 |

【0030】炭素質粉末に対するレゾール型フェノール樹脂の有効固形分の重量配合比率が本願発明の範囲内にある実施試料11～13は、シート抵抗値が10Ω/□以下の良好な電気伝導性を有し、基材に対する密着性も良好である。中でも炭素質粉末に対するフェノール樹脂の重量配合比が60：40のもの（試料13）は、特に電気伝導性に優れている。これに対し、炭素質粉末に比

べてフェノール樹脂の配合量が多い比較試料8は、密着性は良好であるが、導電材である炭素質粉末の量が少なく、シート抵抗値が高い。一方、比較試料9では、シート抵抗値はそれほど高くないが、密着性がよくない。

【0031】＜実施例5＞（実施試料14～16、比較試料10、11）

炭素質粉末（黒鉛とカーボンブラック）に対するポリビ

ニルブチラルの添加量の依存性について検討する。なお、黒鉛は平均粒子径が16μm（粒子径範囲2～85μm）の天然リン片状黒鉛（商品名：BF-16A、中越黒鉛（株）製）とし、カーボンブラックはDBP吸油量が129cc/100gのものを使用した。両者を60/40の比率で配合し、また、レゾール型フェノール樹脂は重量平均分子量が1460のものを使用し、炭素質粉末の合計量を100重量部とし、かつポリビニルブチラルの添加量を変え、その他の材料の配合については実施例1と同様にした。試験に用いた配合の種類は5点で、実施試料は3点および比較試料は2点である。それらの特性を第5表に示す。

【0032】

【表5】

第5表 ポリビニルブチラルの添加量と性能

| 項 目 | 実 施 試 料 | | | 比 較 試 料 | |
|------------------------|---------|----|----|---------|----|
| | 14 | 15 | 16 | 10 | 11 |
| ポリビニルブチラル 添加量 [重量部] | 2 | 4 | 6 | 0 | 8 |
| シート抵抗値 [Ω/□] | 8 | 7 | 8 | 15 | 18 |
| 密 着 性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 |

【0033】炭素質粉末に対するポリビニルブチラルの添加量が本願発明の範囲内にある実施試料14～16は、シート抵抗値が10Ω/□以下の良好な電気伝導性を有し、プリント配線基板に対する被膜の密着性もすべて良好である。中でもポリビニルブチラルの添加量が4重量部の試料（試料15）は特に電気伝導性に優れている。これに対し、ポリビニルブチラルを含有しない比較試料10は、導電性炭素質粉末、特に天然リン片状黒鉛の分散状態が不十分であり、良好な電気伝導性のものが得られない。一方、比較試料11は、ポリビニルブチラルの添加量が多過ぎるためシート抵抗値はさらに高くなった。

【0034】＜実施例6＞（実施試料17～19、比較試料12、13）

炭素質粉末の内、カーボンブラックに対するチタネート系カップリング剤の添加量の依存性について検討する。なお、黒鉛は平均粒子径が16μm（粒子径範囲2～85μm）の天然リン片状黒鉛（商品名：BF-16A、中越黒鉛（株）製）とし、カーボンブラックはDBP吸油量が129cc/100gのものを使用した。両者を60/40の比率で配合し、またレゾール型フェノール樹脂は重量平均分子量が1460のものを使用し、炭素質粉末の合計量を100重量部とし、かつカップリング剤の添加量を変え、その他の材料の配合については実施例1と

同様にした。試験に用いた配合の種類は 5 点で、その内
実施試料は 3 点、比較試料は 2 点である。それらの特性
を第 6 表に示す。

【 0 0 3 5 】

【表 6】

第 6 表 カップリング剤の添加量と性能

| 項 目 | 実 施 試 料 | | | 比 較 試 料 | |
|-----------------------------|---------|-----|-----|---------|-----|
| | 1 7 | 1 8 | 1 9 | 1 2 | 1 3 |
| カップリング剤添加量 [重量部] | 8 | 1 0 | 1 2 | 6 | 2 0 |
| シート抵抗値 [Ω/\square] | 7 | 7 | 9 | 1 4 | 2 9 |
| 密 着 性 | 良好 | 良好 | 良好 | 良好 | 不良 |

【 0 0 3 6 】カーボンブラックに対するチタネート系カ
ップリング剤の添加量が本願発明の範囲内にある実施試
料 1 7 ~ 1 9 は、シート抵抗値が $1 0 \Omega/\square$ 以下の良好
な電気伝導性を有し、基材に対する密着性も良好であ
る。これに対し、カップリング剤の添加量が少ない比較
試料 1 2 は、炭素質粉末の内特にカーボンブラックの分
散状態が不十分であり、被膜が緻密にならず良好な電気
伝導性のものが得られない。一方、カップリング剤の添
加量が多い比較試料 1 3 では、被膜中にカップリング剤
が残存し、やはり電気伝導性はよくなく、また、 $1 5 0$
 $^{\circ}\text{C}$ での熱硬化処理を施してもカップリング剤が液状のま
まで被膜中に残存するために、基材に対する被膜の附着
性が低下し、塗膜の剥離を生じる。

【 0 0 3 7 】

【発明の効果】本発明の製造方法によるカーボン系導電
ペーストの構成は上記の通りであるが、このペーストに
より形成したカーボン被膜は、従来のカーボン系導電ペ
ーストにより形成した被膜に比べて、シート抵抗値が 1
 $/4 \sim 1/3$ 程度と低く、高い電気伝導性を示すもので
ある。カーボン系導電被膜は、金属質粉末からなる導電
被膜ほど電気伝導性が良好ではないが、銀粉末における
マイグレーションや銅粉末における酸化などの問題がない
ため、プリント配線基板上に形成する回路配線部につ
いては、金属粉末からなる被膜をカーボン被膜に代替す
ることが可能となり、カーボン系導電ペーストの新たな
用途が期待できる。